ELIMINATION OF SURFACE TUCKINESS OF RADICALLYYPOLYMERIZABLE RESIN CURED PRODUCT

Publication number: JP53143669 (A) Also published as: **Publication date:** 1978-12-14 🔁 JP56016182 (B) Inventor(s): TAKAHASHI MINAAKI; MIYOSHI ICHITAMI; TANAKA YONEJI P1072535 (C) Applicant(s): **ASAHI CHEMICAL IND** 国 FR2392411 (A1) Classification: US4202696 (A) C08J7/00; G03F7/20; C08J7/00; G03F7/20; (IPC1-7): C08J7/10 🔁 GB1582425 (A) - international:

- European: G03F7/20B2

more >> Application number: JP19770058799 19770523

Priority number(s): JP19770058799 19770523

Abstract of JP 53143669 (A)

PURPOSE:To remove the surface tuckiness of the title cured product effectively, by impregnating the surface layer of a radically-polymerizable resin cured product with a specific hydrogen-eliminating agent followed by irradiation of an active ray.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

19日本国特許庁

公開特許公報

①特許出願公開

昭53—143669

⑤ Int. Cl.²C 08 J 7/10

識別記号

⑩日本分類 25(5) K 122 庁内整理番号 6365—47 ④公開 昭和53年(1978)12月14日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全17頁)

20特

願 昭52-58799

22出

願 · 昭52(1977) 5 月23日

⑦発 明 者:高橋源昭

・富士市鮫島2番地の1 旭化成

,工業株式会社内

同 三好一民

富士市鮫島2番地の1 旭化成 工業株式会社内

仰発 明 者 田中米治

富士市鮫島2番地の1 旭化成

工業株式会社内

勿出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜一丁目2番6

号

明 細 有

1. 発明の名称

ラジカル電合性樹脂硬化物の表面粘着性除去方

2. 特許請求の範囲

1. 括性光線を照射されることによって化合物中の水素原子を引き抜くことのできる水素引き抜き削を、ラジカル東合性樹脂硬化物の表面層に含茂させた後、核硬化物の含浸部分に300 nm 以下に相対的に強い波是分布を有する活性光線を照射することを特徴とするラジカル東合性樹脂硬化物の表面粘着性除去方法。

2. 活性光線が200~300 nm 化皮長分布を 有する特許請求の範囲第1項に記載のラジカル電 合性樹脂硬化物の表而粘着性除去方法。

3. ラジカル東合性樹脂硬化物が感光性樹脂硬化物である特許滑求の範囲第1項又は第2項に記載のラジカル東合性樹脂硬化物の表面粘着性除去方法。

4. 感光性樹暗硬化物が硬化された感光性樹脂版

である特許請求の範疇第3項に記載のラジカル裏 合性樹脂硬化物の表面粘着性除去方法。

5. 水電引き抜き剤が有機カルゼニル化合物である特許請求の範囲単1項又は第2項に配載のラジカル電合性樹脂硬化物の装備粘液性除去方法。

6. 有機カルポニル化合物が、カルポニル炭素に少なくとも1つの増快、あるいは無遺機の芳香族が結合したものである特許構求の範囲第5項に記載のラジカル電合性樹脂硬化物の表面站着性除去万法。

7. 有機カルポニル化合物が式「又は式」で示される化合物から選ばれた少をくとも1つである特許帯水の範囲第5項に記載のラジカル電合性樹脂 使化物の表面粘着性除去方法。

式 I 中 R₁ 、 R₂ は水素原子、炭素数が 1 ~ 5 のアルキル基、 P、 Cl 、 Br 、 I のハロゲン 原子の中から選ばれた無である。

式 I 中 X1 は F 、 Cl 、 Br 、 I のハロゲン原 子、水常原子、炭素数1~5のアルコキシル 蒸、ヒドロキシル巻、炭素数1~5のアルキ ル基の中から通ばれた基、R2 は炭素数1~ 5のアルギル基。

$$CH_2 - O$$
 X_2
 X_2
 X_3

(但しX2 はず、Ce、Br、Iのハロゲン原 子、水素原子、炭素数1~5のアルギル基、 炭素数1~5のアルコキシル基)の中から漢 はれた寒である。

3.発明の詳細を説明

性を除去する方法に関するものである。一般に活 性光線によつて電合硬化する感光性樹脂組成物や、

本発明はラジカル電合性樹脂硬化物の表面粘着 無により電合硬化する熱意合性の樹脂組成物等は、

版、鉛版、手彫りでム版、鋳造ゴム版等の代わり として感光性樹脂版が用いられるようになり、従 ・米より問題となつていた遺金屬を用いることによ る作業環境、公害等が大巾に改善されるに割つた。 しかしながら、光硬化物の表明は前述のよう代多 かれ少かれ粘着性を有し、これを感光性對暗版と して用いるときは、従来以上にその表前粘着性が 間頭として提起されるようになつた。

感光性樹脂版を製造するための製版プロセスは 一般に解光、現像、乾燥、暖霧光、の少なくとも 4工程を必要としている。しかしながら前述した 如く実際にはこのは工程だけでは得られた樹脂版 の感光廣表面の粘着性が大きく、印刷条件によつ ては実用上問題となる。すなわち、上記工程だけ て製版した印刷版を印刷に供した場合、版の版刷 に対する袋・脱着時のハンドリング上の問題、罹 版時に於ける版同志の接着やゴミ付着の問題、さ らに被印刷物が紙である場合には版に対する紙粉 の付着、紙ムケ等の間鎖が挙げられる。特に印刷 中、版の粘滯性が原因とたり紙粉付漕や紙ムケを

特開昭53-143669(2) 硬化した後にも未反応物が残つているととからそ の表面は多かれ少かれペトツキ、すなわち転将性 を有している。とれは値化物の貯蔵、収扱いある いは使用上好ましくない。

本発明の目的は新規な方法により領化物の表面 粘着性を有効に除去する方法を提供するにある。

本発明はラジカル氟合性樹脂硬化物又はそれに 額した便化物に対してすべて有効を方法であるが、 将に感光性樹脂組成物の光質化物やび光便化した 後の感光性樹脂版の表面粘着性を除去するに適し た方法である。熱電合便化する樹脂組成物に対し ても本発明の技術思想は感光性樹脂組成物の光練 化物と基本的には同様に考え得るので、以下の親 明は主として感光性樹脂組成物について述べる。

感光性樹脂組成物とは栝件光線を照射すること によつて硬化し、不熔化し得るものであり、腐光 性樹脂版とは、この感光性樹脂組成物から作製し た印刷用版材のことである。これらの光により硬 化した後のものを以下光硬化物と称する。

印刷分野、とりわけ凸版印刷分野に従来の亜鉛

おこした場合、印刷の収率低下をもたらすばかり でなく、印刷を中断し版拭きを行なう必要があり、 作様低下をもたらす。

との様な問題を解消する方法として、後輩光時、 散体中に感光性樹脂版を授して、 活性光線を照射 したり、不活性ガス中で後端光して感光性樹脂層 表面の東合を促進する方法、各種ゴムラテックス、 サランラテックス等のコーテイング材を感光性樹 脂版にコーティングし表面を不む齎化したり、あ るいは酸化剤、還元剤を単独又は併用し感光性樹 脂版を化学処理する方法若しくはこれらを組合せ た方法等が保用されている。

しかし乍ら、これらの方法は効果そのものが不 十分な場合と、効果はあるが即扱う薬品の危険性 が問題となる場合がある。具体的に言うと、(1)コ - テインが法は印刷中にコーテインが層がはがれ ていくという欠点があり、効果の持続性が不十分 である。(1) 感光性樹脂組成物の機類によつては液 体中、不活性 ガス中のような酸素を遮断した雰囲 気中に於ける後輩光では多くの場合粘着性除去そ

特問昭53-143669(3)

のものが不十分である。(※)酸化剤、覆元剤を使用 する処理方法については、一般に使用する薬剤に 危険物、劇毒物が多く、処理液調合時あるいは処 理作農時に危険が伴なり点、破処埋板が接触する 袋欄、器具に構止加工が必要になる点などが問題 にをつている。

特に(1)は、前述した様に組成物中の電台性二車 結合のラジカル東合を行なわせることによつて、 三次元得遺化させ、機械的機度の増加と同時で、 未勿嫌(すなわち、架湍されていない)プレポリ マーの存在を復力なくして粘着性の低減をはかろ うとするものであり、プレポリマー 1 分子中の 直 合性2 重結合の数が2以下の場合、機械的領度増 、肌は認められるが、粘着性除去効果は不十分であ る。使つてこの様なプレポリマーを含む感光性樹 脂組成物の粘着性除去をより十分に行なりために は、重合性2 東結合の東合以外の方法によつてプ レポリマーを加騰することが必要である。

このような問題及びそれに対する種々の対策は 他のラジカル電合性樹脂組成物、例えば無重合に

より重合硬化される樹脂硬化物等についても似た ようなととが言える。

本発明者等は上述したような硬化物の表前粘液 ・性がもたらす問題を解決するため、既存の粘着性 **嫁去方法の問題点を考慮し、ラジカル複合性樹脂 峺化物の粘着性除去方法を確立するため鋭意研究** した結果、ラジカル重合性樹脂硬化物の表面層を 水業引き抜き剤で処理した後、核硬化物に特定の 活性光線を照射すれば、該硬化物の表面粘着性を 有効に除去することができるという知見を得て本 発明を完成するに到つた。

すなわち本発明は、活性光線を照射されるとと によつて化合物中の水素原子を引き抜くことので きる水素引き抜き剤を、ラジカル集合性樹脂硬化 物の表面層に含度させた後、核硬化物の含度部分 に 3 0 0 mm 以下に相対的に強い被長分布を有す る活性光硬を照射することによつて、ラジカル賞 合性樹脂硬化物の表面粘着性を除去することを特 徴としている。

ラジカル重合性樹脂組成物の多くが本発明に通

用し得るが、その中で代表的なものとしては次の 1)、1)の2棟類を挙げることができる。

i) 電合性で電結合を分子中少なくとも1個以 上有するプレポリマーと熱もしくは光電合開始剤 を必須成分とし、必要に応じて、東合性2 真結合 を有するエチレン性不飽和単惟体、安定剤として ・電合禁止削等を含むラジカル電合性樹脂組成物で、 例えばプレポリマーとして、不恵和ポリエステル、 不飽和ポリウレタン、不飽和ポリアミド、不飽和 ポリアクリレート樹脂、不飽和メタクリレート樹 脂およびとれらの各種変性物等を少なくとも1糠 類用いたものを挙げることができる。(例えばこ のうちの感光性樹脂組成物としては特質船 5 1 -6877号、特公昭 45-19125号、特谢昭 49-109104号、特公昭48-41768 号、等、又熱重合性樹脂組成物としては特公昭 59-14805号)

■) 少なくとも未加硫ゴムと東合性2萬結合を 有する単葉体、魔合開始剛からたる光電合性ゴム 根成物、いわゆる腐光性エラストマーといわれて いるもの(例えば特別州51-106501号。 特開網 4 7 - 3 7 5 2 1 号等)

本発明は組成物中の東合可能をエチレン性2萬 結合の重合を利用した従来の使化方法またこの意 台を利用した枯希性除去方法と異なり、実質的に 粘着性が問題になる硬化物の表面の粘着性を除去 すべく、硬化物の表面構に前述した水暑引き抜き 剤を含養させ、 3 0 0 mm 以下に相対的に強い彼 受分布、好ましくは200~300 nm に疲長分 布を有する活性光線を該硬化物に照射することに より、水業引き抜き剤を励起し、この励起状態の 水果引き抜き削が例えば、光硬化物の場合はプレ ポリマーあるいは未加硫プム中の水素原子を引き 抜き、その結果プレポリマー中あるいは未加値で ム中に生成したラジカルを、同様にして他に発生 したポリマーラジカルとカツプリングさせること により、 東合可能をエチレン性 2 東結合の東合反 **応などでは加嫌できなかつた未加硫プレポリマー** を加硫させ、その結果、光硬化物の表面粘着性を 除去するものである。使つて感光性樹脂組成物中

のプレポリマー分子中に重合性二寅結合を 2 個以 下しか含まないことから、ピニル東合を促進する ため酸素適断下に於ける後霧光方法や熱電合開始 剛を用いた化学。処理でも十分に粘着性が除去され にくい感光性樹脂組成物の粘着性を除去する目的 に本発明は好ましく使用し得る。また本発明は前 述した様に、ピニル器のラジカル載台では加値で きない、少なくとも光硬化物表面層のプレポリマ 一分子を、光反応による水素引き抜き反応を利用 し加硫することによつて光硬化物の表面層の粘着 性を除去することができるので、たゞ単化数値化 物の傾化表面をコーテイングする方法と異なり印 制命中で該コーテイング層がはがれるという問題 はなく、また化学処理といつても従来の粘着性除 去に用いられた酸化、量元酬が反応性に富み、収 扱いに注意を要したのにくらべ、本発明で使用さ れる水象引き抜き削は、光照时しない限り、使用 される温度条件。下では熱反応を実質的に行なわな いので、坂扱いが簡単かつ安全である。

本発明で用い、得る水素引き抜き剤は、光照射に

例えばベンザフエノン、4 - プロモベンザフエ ノン、4 · 4 - ジクロロベンザフエノン、4 - メ チルベンザフエノン、4 - ヒドロキシベンザフエ ノン、3 · 5 - ジヒドロキシベンザフエノン、4 - フエニルベンザフエノンといつた償季又は無費

模ペンサフエノン類;アセトフエノン、4~メチ ルアセトフエノン、3、5 - ジメチルアセトフエ ノン、 4 - メトキシアセトフエノン、 2 - あるい は4-クロロアセトフエノン、2-クロロ~5-(あるいは 5 -) ニトロアセトフエノン、α - ク ロロ・α-フエニルアセトフエノン、α,α-ジ クロロアセトフエノン、2.6.ジメトキシアセ トフエノン、4-ヒドロキシアセトフエノン等の 置機又は無置機アセトフエノン類;ジオキシペン **サイン、フエニルナフチルケトン、ペンザイン、** ベンテインメチルエーテル、ペングインエチルエ ーテル、ベンザイン - n - プロピルエーテル、ベ ンナイン・i‐ナロピルエーテル、ペンサイン・ n - ナチルエーテル、ペンケイン・i -- ナチルエ ーテル、ペンタイン- t‐ブチルエーテル、等の ペンティンアルキルエーテル化合物といつた置模: 又は無臘模芳香族ケトン類;p~ベンザキノン、 2 , 5 - ジメチル - p - ペンザキノン、2 , 6 -ジクロロ-р-ペンサキノン、9,10-アンス ラキノン、2-ナロモアンスラキノン、1-二ト

ロ・2 - カルポキシ・9 , 1 0 - アンスラキノン、2 - エチルアンスラキノン、2 - エチル - 5 , 6 , 久 、8 - テトラヒドロアンスラキノン、1 ፣ 4 - ナフトギノン、2 , 5 - ジクロロナフトキノン、2 , 5 - ジメチル - 1 , 4 - ナフトキノン、2 - エチル - 1 , 4 - ナフトキノン、フエナンスラキノン、1 , 2 - ナフトキノンといつた各権 0 , P - キノン化合物 など各種の有機カルポニル化合物 が本発明の水業引き抜き剤として用いることができる。

上記の有機カルポニル化合物の中でも、次に示す式1又は式 I で表わされる構造を有する有機カルポニル化合物は、本発明の水素引き抜き剂として効果的であり、特に最低励起状態がロー ** 性に富んでいるもの程水素引き抜き活性が大なるため好ましい。

特開昭53-143669(5)

式 I 中 R1 、 R2 ば水素原子、炭素数が 1 ~ 5 の ア ルキル米、F、Cl、Br、Iのハロゲン原子の中 から選ばれた巷である。

式 I 中 X1 は P、 Cl、 Br、 I のハロゲン原子、 水界原子、炭素数1~5のアルコキシル基、ヒド ロキシル基、炭素数 1~5のアルキル基の中から 患ばれた基、R2 は炭素数1~5のアルキル蒸。

$$CH_2 \longrightarrow X_2$$
, X_2 ,

(但しX2 はず、Cl、Br、Iのハロゲン原子、 水素原子、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1 ~5のアルコキシル茶)の中から遺ばれた港であ る。

この様な化合物として具体的では、ペンザフェ ノン、4,4~-ジメトキシペンサフエノン、4 - ヒドロキシペンサフエノン、ジオキシペンサイ ン、アセトフェブン、4-メチルアセトフェブン、 アントラキノン、2 - メチルアントラキノン、2 - エチルアントラキノン等を例示することができ

上記した各棟の水器引き抜き剤は少なくとも1 檀用いればよいが、2 種以上を組合せて申いても

水業引き抜き剤を硬化物の表面隔に含度させる にはどの様を方法でもかまわないが、例えば水素 . 引き抜き削を適当な密削に軽解させて得られた処 理被をハケあるいはスプレーにより塗布したり、 該処理核中に硬化物を受償したりする方法を挙げ るととができる。

水業引き抜き削を解液にして用いる場合、その 機應は密削100直散部に対し水素引き抜き削を 少なくとも 0.0 1 草薫部であれば粘着性除去効果 は一応良好と認められるが1回の短時間含養処理・ を行たりためには 0.1 商量部以上用いるのが好ま しい。0.01章量部以下でも可能だが結構性除去 効果が低いので実用的でたい。水気引き抜き剤を 便化物の表面資に含浸させる場合、表面層上の水

常引き抜き削の厚みとしては非常にうすくても粘 糖性除去効果があり、1~5 × もあれば十分であ

水栗引き抜き削を含造させる代わりにあらかじ め例えば感光性樹脂組成物に極加しておくという ととも考えられるが、粘着性除去効果が認められ るだけの量を添加すると、曝光性樹脂組成物の感 度が著しく低下し、印刷用版材用の感光性樹脂組 **成物として必要な膠贋特性をそこなうことになり、** また印刷版以外の用途にこのような樹脂組成物を 用いる場合も同じ理由により成規時間が長くなり すぎるので実用的でない。故に光硬化段階は従来 とかわりなく構光処理でき、かつ光硬化物の表面 粘清性を除去するには、成型導光後に粘着性が問 選となる表面層に水無引き抜き剤を含浸させるの が都合が良い。

本発明において水素引き抜き剤を含浸処理した 硬化物に照射する活性光線はおよそ300 nm 以 下の短波是領域に波長分布を有する紫外線でなけ れば特殊性蜍去効果が認められない。しかし疲畏 がより短かくなつて、200 nm 以下の短波尽で は、不括性ガス雰囲気下で照射する場合は問題な いが、空気中で照射する場合はオナンの発生、な らびに生成したオナンの反応が無視できないので、 好ましくは200m 以上がよい。使つて本発明 に用いることができる活性光線線としては、 300 nm 以下の被長領域に相対的に強い分布を有する ものが適しており、特に200~300nm の波 長領域に分布を有する光原が好ましい。このよう な光源としては例えば、低圧水銀灯、穀蘭灯、電 水栗ランプ等を挙げることができる。これらは 200~500 nm の疲長域に相対的に高出力の 波長分布を有しているため、短時間の照射で処理 ができ効果的である。又、200 nm 以下の疲長 成分が相対的に多く含まれている光源であつても、 適宜の疲長フィルターその他の手段を用いれば好 ましく使用し得ることは勿論である。

本発明に於いて水果引き抜き刷を含覆処理した 例えば光硬化物に、前述の活性光源を用い照射す る場合、確正照射量は光硬化物の種類によつて異

特開 昭53-143669(6)

なるが、少なくとも 2.4 × 1 02 mw sec cm² (オーク製作所 U V - 2 0 2 を用いた側定値)以上の照射 が必要であるが、通常、 4.8 × 1 02 ~ 4.5 × 1 03 mw sec cm² の範囲の照射 最を与えれば表面粘着性除去効果として十分である。従りてある。従り、と記必要照けたまる。 光療、 照射位置 の機関の照射 時間とするのが実用的である。特にの機関を作成する場合は、他の工程とのバランスを保つため、 5分~ 1 5 分の照射時間で効果を得る候、光原強度、照射位置での強度を調整するのがましい。

本発明を感光性樹脂版の表面粘着性除去を目的 として適用する場合には、製版工程上、ピニル度 合反応をさらに促進し、版 の機械的強度をもたせ るために行なわれる後露光処理工程と同時または 該処理後に処理するのが好ましい。

本発明により粘着性を除去した感光性樹脂版については、印刷前後ならびに印刷中に於いて、前

述した版の粘着性に起切する間類が実用上発生しないので、たとえばフレギン印刷に供した場合製版しおえた時点から印刷終了、魔版に至るまで、印刷途中で版拭きを行なり等の作業性は従来のゴム版を用いる場合と殆んど変わることなく取扱い

本発明は光硬化後の感光性樹脂組成物が表面的着性を除去するのに通しており、特に印刷版用の感光性樹脂成物の最高粘着性除去方法として養育である。もちろん印刷版以外の分野たとえば養料、コーテイング材、型取り成型品等に使用される感光性樹脂級物の粘着性除去にも十分適用できる。また、光重合以外に無複合する組成物の表面粘着除去方法としても有効であり適用できるととは言うまでもない。

以下に参考例、実施例、比較例をもつて本発明を具体的に説明する。但し、以下に配述する邪教は原則として意量部である。

公表例 1

1分子あたり平均 1.6 個の水酸基を有する末端

水機基型の水転化1、2・ポリブタジエン(平均 分子量 Min = 5000、水松化率 9 5 %) 3 0 0 那とトルイジンダイソシアネート(以下TDIと 略称する、2.4 体/2.6 体= 3/2) 17.4 報を混 合し、かきませながら 60°Cで3時間反応させた のち、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート 8.6 部、ハイドロキノン 0.1 部のジプチルスマジ ラウレート 0.1 箱の混合板を加え、80℃で赤外 付近りが殆んど認められなくなるまで乾燥空気の 雰囲気下で反応させ Win = 13.000のプレポリ マーを轉製した。とのプレポリマー100部に対 し、ラウリルメダクリレート 4 0 部、 $\overline{\text{Mn}}=400$ のポリプロピレングリコールのジメタクリレート 10部、ペンソインアミルエーテル 3部、p - メ トキシフエノール 0.1 部を加え、感光性樹脂組成 物を得た。

谷考例 2

ポリエチレンアジペート(ジォール、MD = 2000)200部に参考例と向じTDIを54.8 部、ジブチルスズジラウレートを 0.5 部加えて、5 0 でで 4 時間反応させ、 両末端にイソンチャー たれに、ポリプロピレングリコール (ジオール、 Mm = 2000)100部を加え、平均分子酸 ロシク体 (末端イソンアナートルの でからがリエステルー がりた。 核 型 ロンク体 300 の形に、 25 部の ロートンエチルメタクリレート、 0.1 部の して プレポリマーを 得た。 25 部のして プレポリマーを 得た。 20 で 2 時間 反応 て アレポリマーを 得た。 20 で 2 時間 反応 て で 2 0 部、 スチレン 1 0 部、 ステアリルメタクリレート 1 0 部、 スチレン 1 1 5 部、 の 4 ドロキノン 0.2 部を 加え、 感光性 樹脂 組成物 を 得た。

经考例 5

プロピレングリコール、エチレングリコール、フマル酸、アジピン酸をモル比 0.5 0 / 0.2 0 / 0.2 5 / 0.2 5 の割合で縮合させて得た不飽和ポリエステル樹脂(酸価 2.5) 1 0 0 部に、メタク

特開昭53-143669(7)

リル柳 2 0 部、シエチレングリコールシメタクリレート 2 0 部、ペンパインメチルエーテル 1 部、ハイドロキノン 0.1 部を加え、感光性樹脂組成物を得た。

容考例 4

シクロへキサン500 Wにポリスチレン・ポリプタジエン・ポリスチレンプロック共電合体 100 部(数平均分子散~7600)及びローメトキシフエノール0.2 部、テトラエチレングリコールジメタクリレート 1 5 部、トリメチロールプロペントリメタクリレート 5 部、ジアリルフタレート 5 部、ペンザイン 5 部を加え、リフラックスしながら慢枠搭解した。! 次にこの搭板をシート状に流延し、500の温風乾燥機で16時間乾燥し、さらに真空下1晩脱気することにより、嗄さ2 m/m のフイルム状の固型感光性樹脂組成物を得た。

実施例 1

_ 参考例 1 で得られた感光性樹脂組成物をポリエステルフイルム上に 2 軸の輝さで造布し、その上を薄いポリエステルフイルムでカバーしたのち、

実施例 2

参考例 2 で得られた感光性樹脂組成物を実施例 1 と问様にして解光し、表前粘着性を帯びた光硬化物を得た。 該硬化物を 0.5 wt/wt 第のペン・ナフェノンの水・エタノール溶液(水/エタノール= 5/1)に 2 分間浸漬し、次いで実施例 1 と同じ殺歯灯で約 1 5 0mの距離をへだてて約 5 分間限射したところ、表面粘着性が完全に除去された光硬化物が得られた。

実施例 3

参考例 5 で得られた感光性樹脂組成物を実施例 1 と同様にして観光したところ、表面粘着性を有

する光硬化物を得た。(このものの結構性は参考例1、2の感光性樹脂組成物について同様の厚光 帆港を行なつて得られる光硬化物にくらべ、値かながら軽低であつた。)該域化物を0.25 wt/wt ものジオキシベンゲインのイソプロピルブルコール解液中に1分間浸漬し、風乾した後、約15cm の距離をへだてて中心波長254 nm の低圧水銀灯(ウシオ電機製 U L O - 6 D Q 型)で15分間照射したところ、表面粘着性の殆んどない光硬化物が得られた。

実施例 4

参考例4で得られた感光性樹脂組成物の両面を 気泡の入らない様に注意しながらポリエステルフ イルムでカバーしたのち、実施例1と同様にして 糞光し、表面粘着性を有する光硬化物が得られた。 次に該硬化物を0.5 wt/wt あアントラキノンのエ タノール解放に5分間浸漬し、風乾後、実施例1 と同様にし殺策灯(前出)で照射したところ、表 面粘着性のない光便化物が得られた。

比較例 1

比較例1 に於いて、N2 客用級中とある条件を 水中という条件にかえた他は比較例1 と全く向様 にして参考例1、2 で得られた感光性動脂組成物 から光硬化物を得たところ、比較例1よりも残存 表前粘層性は大きかつた。

迈用例 - 1

参考例1、又は2で待ちれた感光性樹脂組成物を実施例1又は2と同様、ポリエステルフイルム上に3mmの厚さで流布し、その上を薄いポリプロピレンフイルムでカバーしたのち、その上にオガフイルムをのせた。先づポリエステルフイルム側から約5cmの距離をへだてて比較例1と同じケミカルランプで約2分間露光し、欠いてネガフイル

特開昭53-143669(8)

同から約201cmの矩離をへだてて約6分間同上 面の粘稠性は印刷前と変わることはなかつた。 アミカルランプで第光し、第光後感光性原版を 応用例 - 2 ニオン系界面活性剤水器液で洗浄現像し、レリ 参考例 4 で得られた固型感光性樹脂湖成物の片

面に気泡が入らないように生意しながらポリエス テルフイルムをラミネートし、核朋と反対側の順 **にオガフイルムを密着させ、応用例-1と同条件** で曙光し、次いで、クロロセン/イソプロピルア ルコール(3/1)混合板で現像し、乾燥すると レリーフ嬢(レリーフ高さ:平均 0.8 概)を得た。 次いで版のレリーフ面から距離 1 0 cm へだてて比 較例1と同じケミカルランプで10分間、後郷光 を行なつたのち、0.5 Wt/Wt る - ジオキシペング インのエタノール溶板に2分間浸漬し、風乾後、 応用例1と向条件で殺骸灯により版の表面を照射 した。との様化して得られた版を用い、水性イン キ(水/エタノール=1/1)を用いコルゲート 印刷を行なつたところ、50万部の印刷を完了し た段階で印刷中紙粉の付着、紙ムケ等のトラブル が何ら発生することはなかつた。

比較例 5

ム側から約200mの距離をへだてて約6分間同上 のケミカルランプで欝光し、鮮光後感光性原版を ノニオン系界面活性剤水溶液で洗浄現像し、レリ ーフ慷(レリーフ高さ:平均 1.0 麻)を得、次い で水槽に入れ、約15㎝の距離をへだてて比較例 1と向じケミかルランプで約20分間、露光した (水円後轄光):。その後、 0.5 Wt/Wt 第 - 2 - ク ロロアセトフェノンのエタノール器板中に2分間 **受債し、規範してから殺爾灯(東芝GL-15型)** でレリーフ南を10分間照射し印刷版を得た。と のようにして得られた2種の印刷版を用い、参考 例1の感光性樹脂組成物から得られた印刷版につ いてはアルコール系フレキソインキ (祭副組成: エタノール B 5:部/イソプロピルアセテート15 部)を用い、参考例2の感光性樹脂組成物から製 版した印刷版については水性フレキソインキ(水 ~1008)を用い、未晒クラフト紙に対しそれ ぞれ印刷を行なつたところ、印刷中に紙粉の付着、 紙ムケの現象は何ら生じるととなく印刷でき、 5 0 万部を印刷した段階に於いても、これらの版

比較例 4

参考例1 又は4 で得られた感光性樹脂角成物から、応用例1 又は2 に戻いて表前粘着性除去処理を行なわない点を除けば全く间様にして得た印刷版を0.5 Wt/Wt 4 N B R ラテックス(武田寨品製クロスレンN A - 1 3)を水で稀釈し、加硫剤を経面した表面処理液(N B R 同型分機度 3 5 5 。 重分間無処理したところ、表面粘着性の殆んどないN B R のコーテイングされた印刷版が得られた。

この様にして得られた日朝版を用い、アルコール 系インキ(エタノール:BS部/イソプロピルア セテート:15部)を用い、上質砥に対し印刷を 行なつたところ、初期の頃は問題を〈印刷できた が、10万部あたりから、 紙粉付着がひんぱんに 起こり出し、次いで紙ムケを起こし始めた。

特許出職人 旭化成工乘株式会社

手 続 補 正 書(自発)

昭和58年5月29日

特許庁長官 熊 谷 善 二 殿

- 1. 事件の表示 昭和52年特許願第 58799 号
- 発明の名称 ランカル重合性樹脂硬化物の表面粘着性除去方法
- 3 補正をする者

事件との関係 特許出願人 住居表示欠応による表示変更 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(003) 旭化成工業株式会社

取締役社長 宮 崎



- 4. 補正の対象 明細書「全文訂正」
- .5. 補正の内容別紙の通り



である特許請求の範囲第 8 項に記載のラジカル 重合性樹脂硬化物の表面粘着性除去方法。

- 5 水索引き抜き剤が有機カルボニル化合物である特許請求の範囲第1項又は第2項に記載のラ シカル重合性樹脂硬化物の表面粘着性除去方法。
- 6 有機カルボニル化合物が、カルボニル炭素に 少なくとも1つの債換、あるいは無置換の芳香 族が結合したものである特許請求の範囲第5項 に記載のラジカル重合性樹脂硬化物の表面粘着 性除去方法。
- 7 有機カルボニル化合物が式Ⅰ又は式Ⅱで示される化合物から選ばれた少なくとも1つである特許請求の範囲第5項に記載のラジカル重合性樹脂硬化物の表面粘着性除去方法。

式 I 中 Bi、 Reは水素原子、炭素数が I ~ 5 のアルキル基、 F 、 C4 、 Br 、 I のハロゲン原子

1 発明の名称

ラジカル重合性樹脂硬化物の表面粘着性除去方

- 2. 特許請求の範囲
 - 1 活性光線を照射されることによつて化合物中の水素原子を引き抜くことのできる水素引き抜き剤を、ラジカル重合性御脂硬化物の表面層に含浸させた後、数硬化物の含浸部分に 8:00 nm 以下の波長の活性光線を照射することを特徴とするラジカル重合性樹脂硬化物の表面粘着性除去方法。
 - 2 活性光線が 2 0 0 ~ 8 0 0 nm の 皮長である 特許請求の範囲第 1 項に記載のラジカル重合性 樹脂硬化物の表面粘着性除去方法。
 - 8 ラジカル重合性樹脂硬化物が感光性樹脂硬化物である特許請求の範囲第 1 項又は第 2 項に記載のラジカル重合性樹脂硬化物の表面粘着性除去方法。
 - 4 感光性樹脂硬化物が硬化された感光性樹脂版

の中から選ばれた基である。

式『中Xi 杜 F、C4、Br、Iのハロゲン原子、水業原子、炭素数 1~5のアルコキシル基、ヒドロキシル基、炭素数 1~5のアルキル基の中から選ばれた基、Ra は炭素数 1~5のアルキル基、

$$-CH_2 - \bigcirc X_2$$
 $-\bigcirc X_2$

(但し X₂は F、 C4、 Br、 I のハロゲン原子、水素原子、炭素数 1~5のアルキル基、炭素数 1~5のアルキンル基)の中から選ばれた基。である。

a 発明の詳細な説明

本発明はラジカル重合性樹脂硬化物の表面粘着性を除去する方法に関するものである。一般に活性光線によつて重合硬化する感光性樹脂組成物や、 熱により重合硬化する熱重合性の樹脂組成物等は、

特開 昭53-143669(10)

硬化した後にも未反応物が残つていることからその表面は多かれ少かれペトツキ、すなわち粘着性を有している。これは硬化物の貯蔵、取扱いあるいは使用上好ましくない。

本発明の目的は新規な方法により硬化物の表面 粘着性を有効に除去する方法を提供するにある。

本発明はラシカル重合性樹脂硬化物又はそれに類した硬化物に対してすべて有効な方法であるが、特に感光性樹脂組成物の光硬化物及び光硬化した後の感光性樹脂版の表面粘着性を除去するに適した方法である。熱重合硬化する樹脂組成物に対しても本発明の技術思想は感光性樹脂組成物の光硬化物と基本的には同様に考え得るので、以下の説明は主として感光性樹脂組成物について述べる。

感光性樹脂組成物とは活性光線を照射することによつて硬化し、不溶化し得るものであり、感光性樹脂版とは、この感光性樹脂組成物から作製した印刷用版材のことである。これらの光により硬化した後のものを以下光硬化物と称する。

印刷分野、とりわけ凸版印刷分野に従来の亜鉛

版、鉛版、手彫りゴム版、鋳造ゴム版等の代わり として感光性樹脂版が用いられるようになり、従 来より問題となつていた重金属を用いることによ る作業環境、公客、複雑な作業工程等が大巾に改 善されるに到つた。しかしながら、光硬化物の表 面は前述のように多かれ少かれ粘着性を有し、こ れを感光性樹脂版として用いるときは、従来以上 にその表面粘着性が問題として提起されるように なった。

中、版の粘着性が原因となり無粉付着や紙ムケを おこした場合、印刷の収率低下をもたらすばかり でなく、印刷を中断し版試きを行なう必要があり、 作業低下をもたらす。

この様な問題を解消する方法として、後襲光時、 液体中に感光性樹脂版を浸して、活性光線を照射 したり、不活性カス中で後離光して感光性樹脂層 表面の重合を促進する方法、各種ゴムラテックス、 サランラテックス等のコーティング材を感光性樹脂版にコーティングし表面を下粘着化したり、あるいは酸化剤、還元剤を単独使用もしくは混合使用し感光性樹脂版を化学処理する方法若しくはこれらを組合せた方法等が採用されている。

しかし乍ら、これらの方法は効果そのものが不十分な場合と、効果はあるが取扱う薬品の危険性が問題となる場合がある。具体的に言うと、(|)コーティング法は印刷中にコーティング層がはがれていくという欠点があり、効果の持続性が不十分である。(||)感光性樹脂組成物の種類によつては液体中、不活性ガス中のような酸素を遮断した雰囲

気中に於ける後露光では多くの場合粘着性除去そのものが不十分である。側酸化剤、還元剤を使用する処理方法については、一般に使用する薬剤に危険物、劇毒物が多く、処理液調合時あるいは処理作業時に危険が伴なう点、該処理液が接触するする装置、に錆止加工が必要になる点などが問題になっている。

ためには、重合性2重結合の重合以外の方法によってプレポリマーを加硫することが必要である。

このような問題及びそれに対する種々の対策は他のラシカル重合性樹脂組成物、例えば熱重合により重合硬化される樹脂硬化物等についても似たようなことが言える。

・本発明者等は上述したような硬化物の表面粘着 性がもたらす問題を解決するため、既存の粘着性 除去方法の問題点を考慮し、ラシカル重合性樹脂 硬化物の粘着性除去方法を確立するため鋭意研究 した結果、ラシカル重合性樹脂硬化物の表面層を 水素引き抜き剤で処理した後、該硬化物に特定の 活性光線を照射すれば、該硬化物の表面粘着性を 有効に除去することができるという知見を得て本 発明を完成するに到つた。

すなわち本発明は、活性光線を照射されることによって化合物中の水素原子を引き抜くことのできる水素引き抜き剤を、ラジカル重合性樹脂硬化物の表面層に含浸させた後、数硬化物の含浸部分に800 nm 以下、好ましくは200~800 nm

特開駅53-14366 9(11) の波長を有する活性光線を照射することによって、 ラジカル重合性樹脂硬化物の表面粘着性を除去す ることを特徴としている。

ラシカル重合性樹脂組成物の多くが本発明に適用し得るが、その中で代表的なものとしては次のi)、ii)の 2 種類を挙げることができる。

前)少なくとも未加硫ゴムと重合性2重結合を有する単量体、重合開始剤からなる光重合性ゴム組成物、いわゆる感光性エラストマーといわれているもの(例えば特開昭51-106501号、特開昭47-8'7521号等)

確プレポリマーを加硫させ、その結果、光硬化物 の表面粘着性を除去するものである。従つて感光 性樹脂組成物中のプレポリマー分子中に重合性二 重結合を2個以下しか含まないことから、ピニル 重合を促進するため酸素遮断下に於ける後襲光方 法や熱重合開始剤を用いた化学処理でも十分に粘 着性が除去されてくい感光性樹脂組成物の粘着性 を除去する目的に本発明は好ましく使用し得る。 また本発明は前述した様に、ビニル基のラジカル 重合では加強できない、少なくとも光硬化物表面 層のプレポリマー分子を、光反応による水素引き 抜き反応を利用し加硫するととによつて光硬化物 の表面層の粘着性を除去することができるので、 たゞ単に該硬化物の硬化装面をコーティングする 方法と異なり印刷途中で該コーティング層がはが れるという問題はなく、また化学処理といつても 従来の粘着性除去に用いられた酸化、還元剤が反 応性に富み、取扱いに注意を要したのにくらべ、 本発明で使用される水業引き抜き剤は、光照射し ない限り、使用される温度条件下では熱反応を実

質的に行なわないので、取扱いが簡単かつ安全で ある。

本発明で用い得る水素引き抜き剤は、光照射に よつて励起されたカルポニル酸素が化合物中の水 素原子を引き抜くことが可能な有機カルポニル化 合物が好ましいが、該水業引き抜き反応が励起状 態のカルポニル基の他の反応たとえば、ハリツシ ユ(Norrish)のI型反応、すなわちカルポニル 化合物が光照射下でそのα位で開發をする反応、 又は『型反応、すなわちカルポニル基のア位に引 き抜かれる水業をもつたケトンが光照射下でオレ フィンと小さいケトンに開裂する反応等に較べ同 程度かそれ以上の反応性を示す有機カルポニル化 合物が適している。とのような光反応性を示す有 接力ルポニル化合物として、カルポニル炭素化少 なくとも1つの置換、あるいは無量換のアリール 基が結合した有機カルボニル化合物を挙げること かできる。

本発明に使用し得る代表的な有機カルポニル化 合物としては、例えばペンソフェノン、4 ープロ

又は無量換芳香族ケトン類: pーベンゾキノン、2,6 ージクローpーベンゾキノン、9,10ーアンスラキノン、2ープロモアンスラキノン、1ーニトロー2ーカルボキシー9,10ーアンスラキノン、2ーエチルー5,6,7,8ーテトラヒドロアンスラキノン、1,4ーナフトキノン、2,3ージメチルー1,4ーナフトキノン、2,3ージメチルー1,4ーナフトキノン、2,3ージスチルー1,4ーナフトキノン、1,2ーナフトキノン、カーシン、カーナフトキノン、1,2ーナフトキノンといった各種の、Pーキノン化合物など各種の有機カルボニル化合物が本発明の水業引き抜き剤として用いることができる。

上記の有機カルボニル化合物の中でも、次に示す式【又は式』で表わされる構造を有する有機カルボニル化合物は、本発明の水素引き抜き剤として効果的であり、特に最低励起状態が n ー ** 性に富んでいるもの程水素引き抜き活性が大なるため好ましい。

モベンソフェノン、 4.4'ージクロロベンソフェノ ン、4ーメチルペンゾフエノン、4ーヒドロキシ ベンソフエノン、 8,5 ーシヒドロキシベンソフェ ノン、4ーフエニルペンプフエノンといつた置換 又は無置換ペンプフェノン類;アセトフェノン、 4-メチルアセトフエノン、8.5-シメチルアセ トフエノン、 4 ーメトキシアセトフエノン、 2 ー あるいは4ークロロアセトフエノン、2ークロロ - 3 - (あるいは 5 -) ニトロアセトフェノン、 $\alpha - \gamma \Box \Box - \alpha - \gamma z = \nu r + \gamma z / \gamma$, α, α ージクロロアセトフエノン、 2,6 ージメトキシア セトフエノン、4ーヒドロキシアセトフエノン等 の世換又は無置換アセトフエノン類;デオキシベ ンソイン、フェニルナフチルケトン、ペンソイン、 ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエ ーテル、ペンゾインー n ーブロビルエーテル、ペ ンゾインーiーブロピルエーテル、ペンゾインー n ープチルエーテル、ペンゾインーi ープチルエ ーテル、ペンゾインーtープチルエーテル、等の ベンゾインアルキルエーテル化合物といった音楽

特開昭53-143669(12)

式 I 中 R₁、R₂ は水素原子、炭素数が 1 ~ 5 のアル キル基、 F 、 C2 、 Br 、 I のハロゲン原子の中か ら選ばれた基である。

$$X_{1} = \begin{pmatrix} C - R_{0} \\ 0 \end{pmatrix} \qquad (\not \lesssim \parallel)$$

式目中Xi は F、 C2 、 Br 、 I のハロゲン原子、水 素原子、炭素数 I ~ 5 のアルコキシル基、ヒドロ キシル基、炭素数 I ~ 5 のアルキル基の中から選 はれた基、 Roは炭素数 I ~ 5 のアルキル基。

$$-CH_2-\bigcirc\bigcirc$$
 X_2 $-\bigcirc\bigcirc$ X_2

(但し X2 は F、 C2、 Br、 I のハロゲン原子、水 素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシル基)の中から選ばれた基である。 この様な化合物として具体的には、ペンソフェ ノン、4.4'ージメトキシベンソフェノン、4 ーヒ ドロキシベンソフエノン、デオキシベンゾイン、 アセトフエノン、4 ーメチルアセトフェノン、ア ントラキノン、2 ーメチルアントラキノン、2 ー エチルアントラキノン等を例示することができる。 上記した各種の水素引き抜き剤は少なくとも1 秋用いればよいが、2種以上を組合せて用いても よい。

水素引き抜き剤を硬化物の表面層に含浸させるにはどの様な方法でもかまわないが、例えば水業引き抜き剤を適当な番剤に溶解させて得られた処理液をハケあるいはスプレーにより塗布したり、酸処理液中に硬化物を浸漬したりする方法を挙げることができる。上記溶剤は水素引き抜き剤を溶解し得るものならいずれも使用できる。

水素引き抜き剤を溶液にして用いる場合、その 濃度は溶剤 1 0 0 重量部に対し水集引き抜き剤を 少なくとも 0.0! 1 重量部であれば粘着性除去効果 は一応良好と認められるが数砂ないし十分程度の 短時間含浸処理を行なうためには 0.1 重量部以上 特開昭53-143669(13) 用いるのが好ましい。0.01 重量部以下でも可能 だが粘着性除去効果が低いので実用的でない。水 業引き抜き剤を硬化物の表面層に含浸させる場合、 表面層上の水業引き抜き剤の含浸厚みとしては非 常にうすくても粘着性除去効果があり、1~5 4 もあれば十分である。含浸厚みはあまり増大させ ても意味はなく、むしろ硬化物の影閥の程度が大 となるので、その後の乾燥など追加工程が必要に なる場合がある。従つて経済的観点からいつても 含浸厚さの上限は硬化物層厚の3 多位とするのが 好ましい。

水業引き抜き剤を含浸させる代わりにあらかじめ倒えは感光性樹脂組成物に添加しておくということも考えられるが、粘着性除去効果が認められるだけの量を添加すると、感光性樹脂組成物の感度が着しく低下し、印刷用版材用の感光性樹脂組成物をして必要な感度特性をそこなうことになり、また印刷版以外の用途にこのような樹脂組成物を用いる場合も同じ理由により成型時間が長くなりすぎるので実用的でない。故に光硬化段階は従来

とかわりなく舞光処理でき、かつ光硬化物の表面 粘着性を除去するには、成型舞光後に粘着性が問題となる表面層に水業引き抜き剤を含浸させる必 要がある。

本発明において水素引き抜き剤を含要処理した 硬化物に服射する活性光線はおよそ300 nm 以 下の短波長領域に波長分布を有する紫外線でなけ れば粘着性除去効果が認められない。しかし波長 がより短かくなつて、200 nm以下の短波長で は、酸素しや断雰囲気下で照射する場合は問題な いが、空気中で照射する場合はオゾンの発生、な らびに生成したオゾンの人体に対する有害性及び 硬化物に対する酸化反応が無視できない。それ故 好ましくは200 nm 以上がよい。従つて本発明 に用いることができる活性光糖源としては、800 nm以下の波長領域に相対的に強い分布を有する ものが適しており、特に200~800nmの波 **長領域に分布を有する光源が好ましい。このよう** な光漆としては例えば、低圧水銀灯、殺菌灯、重 水果ランプ等を挙げることができる。これらは

2 0 0 ~ 8 0 0 nm の被長級に相対的に高出力の 被長分布を有しているため、短時間の照射で処理 ができ効果的である。又、 2 0 0 nm 以下の被長 成分が相対的に多く含まれている光源であつても、 適宜の波長フィルターその他の手段を用いて被長 をカットすれば好ましく使用し得ることは勿論で ある。しかし照射する活性光線の中に 2 0 0 nm 以下の短波長がわずかに含まれていても、上記オ ゾンの発生、あるいは硬化物の光崩線の程度が実 用上無視できる程度ならば差支えない。

本発明に於いて水業引き抜き剤を含浸処理した例えば光硬化物に、前述の活性光源を用い照射する場合、適正照射量は光硬化物の種類によつて異なるが、少なくとも 2.4 × 1 0² mW·sec-cm² (オーク製作所 U V ー 2 0 2 を用いた測定値)以上の照射量が必要であるが、通常、 4.8 × 1 0²~ 4.5 × 1 0² mW·sec-cm² の範囲の照射量を与えれば表面粘着性除去効果として十分である。従つて、照射時間は、上記必要照射光量をもとに、使用する光源の強度から求めれば定まる。光源、照射位置にお

本発明を感光性衡脂版の表面粘着性除去を目的として適用する場合には、製版工程上、ビニル重合反応をさらに促進し、版の機械的強度をもたせるために行なわれる後露光処理工程と同時または数処理後に処理するのが好ましい。

本発明により粘着性を除去した感光性樹脂版については、印刷前後ならびに印刷中に於いて、前述した版の粘着性に起因する問題が実用上発生しないので、たとえばフレキソ印刷に供した場合製

本発明は光硬化後の感光性樹脂組成物の表面粘着性を除去するのに適しており、特に印刷版用の感光性樹脂組成物の表面粘着性除去方法としば動産である。もちろん印刷版以外の分野たとえば動料、コーティング材、型取り成型品等に使用される感光性樹脂組成物の粘着性除去にも十分適用できる。また、光重合以外に熱重合する組成物の表面粘着除去方法としても有効であり適用できるとは言うまでもない。

以下に参考例、実施例、比較例をもつて本発明 を具体的に説明する。但し、以下に記述する部数 は原則として重量部である。

参考例1

1 分子あたり平均 1.6 個の水酸基を有する末端水酸基型の水脈化 1,2 ーポリブタジェン(平均分子量 Min ~ 8 0 0 0 、水脈化率 9 5 %) 8 0 0 部

とトルイジンジイソシアネート(以下TDIと略称する、2.4 体/2.6 体= 3/2) 1 7.4 部を混合し、かきませなから60 でで8時間反応させたのち、2 ーヒドロキンプロピルメタクリレート8.6 部、ハイドロキノン0.1 部及びジブチルスズジラウレート0.1 部の混合液を加え、80 でで赤外チャート上NCOの特性吸収($\lambda=2$ 2 60 cm⁻¹付近)が殆んど認められなくなるまで乾燥空気の雰囲気下で反応させ $\overline{Mn}=1$ 8.000 のブレボリマーを調製した。このプレボリマー100 部に対し、ラウリルメタクリレート40 部、 $\overline{Mn}=4$ 00 のボリプロピレングリコールのジメタクリレート10部、ベンソインアミルエーテル3 部、pーメトキシフエノール。0.1 部を加え、感光性制脂組成物を得た。

参考例 2

ボリエチレンアンペート (ジオール、 Mn = 2 0 0 0) 2 0 0 部 に参考例 1 と同じTDIを 3 3.8 部、 ジブチルスズンラウレートを 0.5 部加えて、 5 0 ℃ で 4 時間反応させ、 両末端にイソン

アネート基を有するポリエチレンアシベートを得た。とれに、ポリプロピレングリコール(ジオール、 Mn = 2000)100部を加え、平均分子。

1000年のであるポリエステルーポリエーテルブロック体(末端イソシアナート)を得た。該末端・ハイドロキシエチルメタクリレート、0.1部のハイドロキノンを添加し、70℃で2時間反応してブレポリマーを得た。とのブレボリマー100部に対し、2ーヒドロキシブロピルメタクリレート20部、スチレン10部、ステアリルメタクリレート10部、ベンゾイン1.5部、ハイドロキノン0.2部を加え、感光性樹脂組成物を得た。

参考例 8

プロピレングリコール、エチレングリコール、フマル酸、アジピン酸をモル比 0.8 0 / 0.2 0 / 0.2 5 / 0.2 5 の割合で縮合させて得た不飽和ポリエステル樹脂(酸価 2 5) 1 0 0 部に、メタクリル酸 2 0 部、ジエチレングリコールジメタクリレート 2 0 部、ペンゾインメチルエーテル 1 部、

ハイドロキノン 0.1 部を加え、感光性樹脂組成物を得た。

参考例 4

夹施例 1

参考例1で得られた感光性樹脂組成物をポリエステルフィルム上に2mmの厚さで塗布し、その上を薄いポリエステルフィルムでカバーしたのち、
数フィルム面から約30cmの距離をへだてて高圧

例1、2の感光性樹脂組成物について同様の露光 処理を行なつて得られる光硬化物にくらべ、僅か ながら軽額であつた。)該硬化物を 0.2 5 wt/wt まのデオキシペンゾインのイソプロピルアルコー ル巻液中に 1 分間浸漬し、風乾した後、約 1 5 cm の距離をへだてて中心波長 2 5 4 nm の低圧水銀 灯(ウシオ電機製 U L O ー 6 D Q型)で 1 5 分間 照射したところ、委面粘着性の殆んどない光硬化 物が得られた。

実施例 4

参考例 4 で得られた感光性樹脂組成物の両面を 気泡の入らない様に注意しながらポリエステルフ イルムでカバーしたのち、実施例 1 と同様にして 為光し、要面粘着性を有する光硬化物が得られた。 次に該硬化物を 0.5 wt/wt ラアントラキノンのエ タノール溶液に 5 分間浸漬し、風乾後、実施例 1 と同様にし殺菌灯(前出)で照射したところ、要 面粘着性のない光硬化物が得られた。

比較例1

参考例1、2で得られた感光性樹脂組成物を実

特開昭53-143669(15)水銀灯で約6分間離光し、委面粘着性を帯びた光硬化物を得た。次に、該硬化物を0.5 wt/wt 多の2ープロモアントラキノンのエタノール番液に2分間浸漬し、次いで風乾し、約15cmの距離をへたてて、中心波長254nmの殺菌灯(東芝GL-15型)で約10分間照射したところ、表面粘着性のない光硬化物が得られた。

実施例2

参考例 2 で得られた感光性樹脂組成物を実施例 1 と同様にして露光し、表面粘着性を帯びた光硬化物を得た。該硬化物を 0.5 wt/wt 多のベンソフェノンの水ーエタノール番液(水/エタノール 3 人に 2 分間浸漬し、次いで実施例 1 と同じ殺菌灯で約 1 5 cm の距離をへだてて約 5 分間照射したところ、表面粘着性が完全に除去された光硬化物が得られた。

実施例8.

参考例 8 で得られた感光性樹脂組成物を実施例 1 と同様にして鄭光したところ、表面粘着性を有 する光硬化物を得た。(このものの粘着性は参考

施例 1 と同様にして露光したのち、 N2雰 曲気中、 約 1 5 cm の距離をへだてて中心波長 8 7 0 nm の ケミカルランプ(東芝 F L R - 2 0 S / M型)で 3 0 分間照射したところ、実施例 1 、 2 で得られ た光硬化物にくらべまだ表面粘着性は残つていた。

比較例 2

比較例1に於いて、N2雰囲気中とある条件を水中という条件にかえた他は比較例1と全く同様にして参考例1、2で得られた感光性樹脂組成物から光硬化物を得たところ、比較例1よりも残存表面粘着性は大きかつた。

応用例 - 1

参考例1、又は2で得られた感光性樹脂組成物を実施例1又は2と同様、ポリエステルフイルム上に8mmの厚さで塗布し、その上を薄いポリプロピレンフイルムでカバーしたのち、その上にオガフイルムをのせた。先づポリエステルフイルム側から約5cmの距離をへだてて比較例1と同じケミカルランプで約2分間第光し、仄いでオガフイルム側から約20cmの距離をへだてて約6分間同上

特開昭53-143669(16)

のケミカルランプで驚光し、露光後感光性原版を ノニオン系界面活性剤水器液で洗浄現像し、レリ ーフ像 (レリーフ高さ: 平均 1.0 m) を得、次い で水槽に入れ、約15㎝の距離をへだてて比較例 1と同じケミカルランプで約20分間、露光した (水中後鄭光)。その後、 0.5 wt/wt % - 2 - ク ロロアセトフェノンのエタノール密液中に2分間 浸漬し、風乾してから殺菌灯(東芝GL-15型) でレリーフ面を10分間服射し印刷版を得た。こ のようにして得られた2種の印刷版を用い、参考 例1の感光性樹脂組成物から得られた印刷版につ いてはアルコール系フレキソインキ(潜剤組成; エタノール 8 5 部/イソプロピルアセテート 1 5 部)を用い、参考例2の感光性樹脂組成物から製 版した印刷版については水性フレキソインキ(水 ~1008)を用い、未晒クラフト紙に対しそれ ぞれ印刷を行なつたところ、印刷中に紙粉の付着、 獣ムケの現像は何ら生じることなく印刷でき、 50万部を印刷した段階に於いても、これらの版 面の粘着性は印刷前と変わることはなかつた。

応用例-2

参考例4で得られた固型感光性熱脂組成物の片 面に気泡が入ないように注意しなからポリエステ ルフィルムをラミネートし、該面と反対側の面に オガフィルムを密着させ、応用例-1と同条件で 露光し、次いで、クロロセンノイソブロビルアル コール(3/1)混合液で現像し、乾燥すると、 レリーフ像(レリーフ高さ:平均 0.8 mm)を得た。 次いで版のレリーフ面から距離 1 0 cm へだてて比 較例1と同じケミカルランプで10分間、後舞光 を行なつたのち、 0.5 wt/wt ガーデオキシベンゾ インのエタノール裕被に2分間浸漬し、風乾後、 応用例1と同条件で殺菌灯により版の表面を照射 した。この様にして得られた版を用い、水性イン キ(水/エタノール=1/1)を用いコルゲート 印刷を行なつたところ、50万部の印刷を完了し た段階で印刷中紙粉の付着、紙ムケ等のトラブル が何ら発生することはなかつた。

比較 6 8

応用例1 に於いて、 0.5 wt/wt # の 2 - クロロ

アセトフエノンのエタノール溶液中への浸漬ならびに殺菌灯照射を除いて他は全く同様にして得られた印刷版を応用例 1 と同条件で印刷したところ、いずれも印刷版の表面粘着性のため、紙粉が付着したり、紙ムケが発生したりしたので、印刷中、何度か印刷を中断しなければならなかつた。さらに参考例 1 の感光性樹脂組成物から得られた印刷版については、印刷するにつれ、表面粘着性が増加してきた。

比較例 4

参考例1又は4で得られた感光性樹脂組成物から、応用例1又は2に於いて表面粘着性除去処理を行なわない点を除けは全く同様にして得た印刷版をNBRラテックス(武田薬品工業製クロスレンNA-13、固形分47多)を水で稀釈し、加硫剤を添加した表面処理液(NBR固型分濃度3多、亜鉛等0.2多)に10分間浸渍し、約80℃、40分間熱処理したところ、表面粘着性の殆んどないNBRのコーティングされた印刷版が得られた。このようにして得られた印刷版を用い、アル

コール系インキ(エタノール:85部/イソプロビルアセテート:15部)を用い、上質紙に対し 印刷を行なつたところ、初期の頃は問題なく印刷できたが、10万部あたりから、紙粉付条がひん ばんに起こり出し、次いで紙ムケを起こし始めた。

参考例.5

参考例2で得られた感光性組成物中、ベンゾインの代わりにベンゾイルベルオキルド2部用いた他に該組成物と同じ組成の熱量合性組成物を調合した。

参考例 6

参考例 1 で得られた感光性組成物中、ベンゾインアミルエーテルの代わりにアゾビスイソブチロニトリル 2 部用いた他は数組成物と同じ組成の熱質合性組成物を調合した。

失施例 5

参考例 5、6で得られた熱重合性組成物を失々 厚さ8 mm のスペーサーでまわりをかこんだガラス 上に2 mm の厚さに強布し80℃で1時間加熱し硬化させた。次に該硬化物を1 wt/wt 5の2 - エチ ルアントラキノンのエタノール溶液に参考例 5 か ら得た硬化物については 1 分間、 参考例 6 から得 た硬化物については 5 分間浸漬し、 次いで 風乾し、 参考例 1 と同様にして殺菌灯 (前出)で参考例 5 から得た硬化物については 1 0 分間、参考例 6 か ら得た硬化物については 2 0 分間照射したところ、 表面粘着性のない硬化物が得られた。

応用例-8

を考例 6 で得られた熱重合性組成物を厚さ 1 mmの上に約 1 0 μの厚みで塗布し、 6 0 ℃で 1 hr 加熱し硬化フィルムを成型した。 次いで該フィルム上に 0.5 wv/w1 をのデオキルペンゾインのエタノール溶液をスプレーし、風乾させたのち、実施例 1 と同様に 1 0 分間 殺 態灯を照射したところ、 袋面粘着性のないフィルム面が得られた。

特許出顧人 旭化成工業株式会社